

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2005年7月21日 (21.07.2005)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2005/066410 A1

(51)国際特許分類<sup>7</sup>: D06M 13/152, 15/263, 15/285,  
A61K 45/06, 47/48, A61P 37/08, 43/00

(74)代理人: 安富 康男 (YASUTOMI, Yasuo); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号中央ビル Osaka (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2004/000017

(22)国際出願日: 2004年1月7日 (07.01.2004)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 鈴木 太郎 (SUZUKI, Taro) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 寺本 師士 (TERAMOTO, Mitsuhito) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 藤原 昭彦 (FUJIWARA, Akihiko) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。



A1

(54) Title: ALLERGEN SUPPRESSOR, ALLERGEN-SUPPRESSION PROCESSED FIBER AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

WO 2005/066410

(54)発明の名称: アレルゲン抑制剤、並びに、アレルゲン抑制処理繊維及びその製造方法

(57) Abstract: It is intended to provide an allergen suppressor which exhibits an effect of suppressing an allergen at such a humidity as being commonly employed; an allergen-suppression processed fiber whereby an allergen attached to the fiber can be spontaneously suppressed without resort to any allergen-suppression processing; and a method of producing the same. Namely, an allergen suppressor containing a hydrophilic polymer and an allergen suppressor component.

(57)要約: 本発明の目的は、通常使用される湿度下でアレルゲン抑制効果を発揮するアレルゲン抑制剤、並びに、アレルゲン抑制処理を施すことなく繊維に付着したアレルゲンを自動的に抑制することができるアレルゲン抑制処理繊維及びその製造方法を提供することである。即ち、本発明は、親水性高分子とアレルゲン抑制成分とを含有するアレルゲン抑制剤である。

## 明細書

アレルゲン抑制剤、並びに、アレルゲン抑制処理纖維及びその製造方法

## 技術分野

5 本発明は、ダニや花粉等のアレルゲンを抑制することができるアレルゲン抑制剤、並びに、改めてアレルゲン抑制処理を施すことなく纖維に付着したアレルゲンを通常使用される湿度下において自動的に抑制することができるアレルゲン抑制処理纖維及びその製造方法に関する。

## 10 背景技術

近年、アトピー性皮膚炎、気管支喘息、アレルギー性鼻炎等の多くのアレルギー疾患が問題となってきている。その主な原因は、住居内性ダニ類、特に室内塵中に多いチリダニのアレルゲン (Der 1、Der 2) や、主に春季に猛威を振るうスギ花粉アレルゲン (Crij 1、Crij 2) 等の多くのアレルゲンが生

15 活空間内に増えてきているためである。

特にチリダニのアレルゲンは、その原因となるチリダニを駆除してもその死虫が更にアレルゲン性の高い物質を生活空間に供給することから、チリダニアレルゲンが原因となるアレルギー疾患を根本的に解決することは困難であった。

また、スギ花粉アレルゲンであるCrij 1は分子量約40 kDaの糖タンパク質、Crij 2は分子量約37 kDaの糖タンパク質であり、鼻粘膜等に付着すると生体外異物として認識され炎症反応を引き起こすものである。

これらのアレルゲンは畳、床（フローリング）、壁紙等の屋内装飾材や布団、枕、毛布、マットレス、ベッドマット、シーツ等の寝具及びそのカバー；布製のソファー、椅子、ベッド等の布製家具及び家具類のカバー；空気清浄機、エアコン、掃除機等のフィルター；カーシート、カーマット、チャイルドシート等の車内用品；ぬいぐるみ等の玩具；絨毯、カーテン、衣服、タオル等の纖維製品の纖維間に蓄積しやすい。

とりわけ、アレルゲンが蓄積した寝具に長時間接触すると、寝ているときにアレルギー症状が出てきた場合に睡眠が妨げられ、更に著しく健康を損なうことか

ら、アレルギー疾患を持つ患者にとっては最もアレルゲン抑制が望まれている。

アレルギー疾患の症状を軽減又は新たな感作を防ぐためには、生活空間から完全にアレルゲンを取り除くか、又は、アレルゲンを変性させる等して不活性化させることが必要となる。

このうち生活空間からアレルゲンを取り除く方法として、特開昭62-213707号公報には寝具カバーの布帛の目を一定の大きさに制御したものが開示されており、また、特公平7-32735号公報には布帛と中綿の固定方法を制御して、ダニ類が布団の中に通過しないような技術が開示されており、実際に製品化されている。しかしながら、これらの寝具類では、ダニ類は通過できないものの、アレルゲンとなるダニの死骸や糞等の大きさはダニ類自体の1/10以下の大きさであり、また、これらのアレルゲンは物理的な衝撃でバラバラになり更に細かくなることから、これらのアレルゲンの侵入を抑えることはできず充分なアレルゲンの軽減効果は得られなかった。ましてや、寝具内部ではなく室内外から降りかかる塵ゴミ中のアレルゲンに対してはなんらの効果を発揮するものではなかつた。

一方、特開昭61-44821号公報にはタンニン酸をアレルゲンの不活性化剤に使用する方法が開示される等種々のアレルゲンを不活性化させる方法が検討されているが、従来のアレルゲン抑制法は、例えばアレルゲン抑制成分をスプレーで噴霧する等、水溶液中のアレルゲンを抑制する方法がほとんどであった。しかししながら、これらの方法は、手間がかかるだけでなく均一な処理を施すのは難しく、更に処理をするまではアレルゲンに汚染された場所は常に人体に悪影響を及ぼす等の問題点があった。

また、特開2002-326944号公報にアレルゲン不活性剤にアルカリ土類塩等の吸湿性組成物を含有させることにより、大気中のアレルゲンを不活性化する製剤が開示されているが、寝具等に処理した場合アルカリ土類塩の潮解性のためべとつく等の問題が発生し、風合いは充分なものではなく使用することはできなかつた。

本発明は、上記現状に鑑み、通常使用される湿度下でアレルゲン抑制効果を發揮するアレルゲン抑制剤、及び、アレルゲン抑制処理を施すことなく纖維に付着したアレルゲンを自動的に抑制することができるアレルゲン抑制処理纖維及びその製造方法を提供することを目的とする。

5 本発明のアレルゲン抑制剤は、親水性高分子とアレルゲン抑制成分とを含有するものである。上記親水性高分子は融点が40°C以上であることが好ましい。また、上記親水性高分子は、下記条件(1)及び／又は下記条件(2)を満たすことが好ましい。

条件(1)；主鎖中にエーテル結合及び／又はアミド結合を有する。

10 条件(2)；親水性高分子は、側鎖にアミン基、アンモニウム塩基、カルボキシル基、スルホン基、エステル基、ヒドロキシル基及びアミド基からなる群より選択される少なくとも1種の極性基を有する。

上記親水性高分子は、多糖、アルコール系樹脂、アクリル系樹脂、エーテル系樹脂、アミド系樹脂及びウレタン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

15 上記親水性高分子は、ポリエーテル、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド及びポリビニルピロリドンからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

更に、上記親水性高分子は少なくとも2種類の構造の異なるものを併用することが好ましい。

20 本発明のアレルゲン抑制剤は、アレルゲン抑制成分100重量%に対して親水性高分子が40～1000重量%の割合で配合されていることが好ましい。

本発明のアレルゲン抑制処理纖維は、本発明のアレルゲン抑制剤で加工されているものである。

25 本発明のアレルゲン抑制処理纖維は、本発明のアレルゲン抑制剤で纖維を処理する工程と親水性高分子を不溶化する工程とからなる方法によって製造される。

## 発明の詳細な開示

以下に本発明を詳述する。

本発明のアレルゲン抑制剤及びアレルゲン抑制処理繊維は、アレルゲン抑制効果を有する。

本明細書においてアレルゲン抑制効果とは、チリダニのアレルゲン（D e r 1、D e r 2）、空気中に浮遊するスギ花粉アレルゲン（C r i j 1、C r i j 2）、  
5 犬や猫に起因するアレルゲン（C a n f 1、F e l d 1）等のアレルゲンを変性し又は吸着し、アレルゲンの特異抗体に対する反応性を抑制する効果をいう。

かかるアレルゲン抑制効果を確認する手法としては、例えば、E L I S A キット（例えば、LCDアレルギー研究所社製）を用いてE L I S A法によりアレルゲンの量を測定する方法等が挙げられる。

10 また、どの程度の効果をもって充分なアレルゲン抑制効果を有するとするかについては必ずしも明確ではないが、例えば、布団表面の衛生的ガイドライン（「室内汚染とアレルギー」吉川翠他著、井上書院、1999年）によれば、ヤケヒヨウヒダニとコナヒヨウヒダニの糞由来のアレルゲンの合計であるD e r 1の場合で、布団表面には2000～3000ng/m<sup>2</sup>付着していたD e r 1が、  
15 1000ng/m<sup>2</sup>以下にまで軽減できることが好ましいとされている。

本発明のアレルゲン抑制剤は、空気中の水分子を集めることによってアレルゲンとの相互作用を起こしうる反応場を形成しうる親水性高分子とアレルゲン抑制成分とを含有するものである。このようなアレルゲン抑制剤で処理した繊維は、通常の室内条件下、例えば、絶対湿度50g/m<sup>3</sup>以下の雰囲気下において、ア  
20 レルゲン抑制効果を発揮することが可能となる。

したがって、本発明のアレルゲン抑制処理繊維は、スプレー等によって作成的に高湿度にすることなく、アレルゲン抑制効果を発揮する。

アレルゲンとの相互作用を起こしうる反応場とは、アレルゲンが抗原性を発揮する部分（エピトープ）の抗原性を抑制するために何らかの化学的相互作用を及ぼすための反応場のことであり、例えば、イオン化状態等の電気化学的遷移状態を安定化させ、化学反応の遷移状態の障壁エネルギーを下げることにより、自然な化学反応の進行が起こりうるような反応場のことをいう。

通常、化学反応を起こすために越えなければならない遷移状態のエネルギー障壁を下げるためには液体状態の水を必要とするが、本発明のアレルゲン抑制剤及

びアレルゲン抑制処理纖維では、空気中の水分を集めることによってこのような場を形成することができるので、水をかける等の操作を行う必要がない。

本発明において、空気中の水分子を集める化合物として用いる親水性高分子は、通常の室内条件下で潮解性を示さないものである。本発明で用いられる親水性高分子としては、融点が40°C以上であるものが好ましい。融点が40°C未満であると使用雰囲気下で液状となる場合があり、アレルゲン抑制剤処理製品がべとつく等の風合いを損ねる場合がある。更に、纖維等の日常生活において、洗濯等の水と接する機会が多い製品に適用される場合は、アレルゲン抑制効果を持続させるという点から、融点が50°C以上である親水性高分子がより好ましい。

10 上記親水性高分子としては、下記条件（1）及び／又は下記条件（2）を満たすものが好ましい。

条件（1）；主鎖中にエーテル結合及び／又はアミド結合を有する。

条件（2）；側鎖に1級アミン、2級アミン、3級アミン等のアミン基やアンモニウム塩基等のカチオン性基；カルボキシル基、スルホン基、硫酸エステルや15 リン酸エステル等のエステル基等のアニオン性基；ヒドロキシル基、アミド基等のノニオン性基からなる群より選択される少なくとも1種の極性基を有する。

本発明で用いられる親水性高分子としては、上記条件（1）及び／又は上記条件（2）を満たすものであれば特に限定されないが、例えば、多糖、アルコール系樹脂、アクリル系樹脂、エーテル系樹脂、アミド系樹脂、ウレタン系樹脂等が挙げられ、具体的には、天然系化合物では、でんぶん、セルロース、タンニン、ニグニン、アルギン酸やアラビアゴム等の多糖等が挙げられ、合成化合物では、ポリエチレングリコール等のポリエチレンオキシドや、ポリプロピレングリコール等のポリメチレンオキシド等のポリエーテル；ポリビニルアルコールや、ブチラール等のポリアルコール；ポリアクリル酸等のポリマー酸；ポリアクリル酸ナトリウム塩等のポリマー塩；ポリアリルアミン等のポリアミン；ポリアクリルアミド、ポリビニルピロドン、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。なかでも、吸湿性のみならず保水性が高いことから、ポリエーテル、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム等のポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロドンが好適である。これら親水性高分子

は単独で用いても、2種類以上のものを組み合わせて用いてもよいが、異なる構造を有する2種類以上の親水性高分子を組み合わせて用いることが好ましい。異なる構造を有する親水性高分子の組み合わせとしては、例えば、ポリエチレングリコールとポリアクリル酸ナトリウムのポリエーテルとポリマー塩の組み合わせや、ポリエチレングリコールとポリビニルアルコールのポリエーテルとポリアルコールの組み合わせ等が挙げられる。

上記親水性高分子の配合量は、アレルゲン抑制成分100重量%に対して、40重量%以上1000重量%以下であることが好ましい。40重量%未満である場合、空気中の水分子を充分に集められないため、アレルゲンとの相互作用を起こしうるに充分な反応場を形成することができず、充分なアレルゲン抑制効果を発揮することができない場合がある。また、1000重量%を超えた場合は、アレルゲン抑制剤中のアレルゲン抑制成分の含有量が少なくなり、アレルゲン抑制処理纖維等が充分なアレルゲン抑制効果を発揮できない。より好ましくは、50重量%以上1000重量%以下であり、更に好ましくは、50重量%以上500重量%以下である。

本発明のアレルゲン抑制処理纖維は、本発明のアレルゲン抑制剤により加工されている。本発明のアレルゲン抑制剤で纖維を処理する場合、纖維に対するアレルゲン抑制剤の量としては、下限は0.1重量%、上限は300重量%である。0.1重量%未満であると、アレルゲン抑制効果が得られない場合があり、300重量%を超えると、纖維を痛める可能性がある。より好ましい下限は0.2重量%、上限は100重量%、更に好ましい下限は、0.5重量%、上限は50重量%である。

上記纖維としては特に限定されないが、空気中の水分子を集めることによってアレルゲンとの相互作用を起こしうる反応場を形成するという観点から、吸湿性を有する纖維の方が好ましい。このような吸湿性を有する纖維としては、例えば、羊毛、シルク、麻、綿等の天然纖維や、キュプラ、レーヨン等の再生纖維等の他、アセテートやナイロン等の湿気吸収力の高い化学纖維も用いることができる。また、化学纖維の表面形状や断面形状を変えたり、多孔性にしたもの、吸放湿性高分子を共重合したり、練り込んだり、芯鞘構造にしたり、纖維表面に結合させた

りしたもの等の特殊な加工を施し吸放湿性を向上させたものを用いることで、アレルゲン抑制剤中の親水性高分子の量を減らすことができ、アレルゲン抑制処理纖維の風合いが向上する。なかでも、吸湿性が高いという点から綿が好ましい。

上記空気中の水分子を集めることによってアレルゲンとの相互作用を起こしうる反応場を形成しうる纖維は、表面が中性又はアルカリ性であることが好ましい。  
5 具体的には、纖維表面の pH が 6 以上であることが好ましい。纖維表面の pH が 6 以上であると、アレルゲン抑制効果がより一層向上する。

なお、纖維表面の pH の測定方法としては、例えば、纖維表面に純水を滴下し、  
充分に表面が湿潤するまで約 15 分間静置した後、pH 試験紙等を用いて pH を  
10 測定する方法等が挙げられる。

上記アレルゲン抑制成分としては、アレルゲンを変性させる等して不活性化し、  
抗原抗体反応を抑制できる成分であれば特に限定されず、例えば、タンニン酸、  
カテキン等の植物抽出物、2, 6-ジヒドロキシ安息香酸等のヒドロキシ安息香  
酸、芳香族ヒドロキシ化合物、アルカリ金属の炭酸塩、明礬、ラウリルベンゼン  
15 スルホン酸塩、ラウリル硫酸塩、ポリエチレンオキシドラウリルエーテル硫酸塩、  
リン酸塩、硫酸亜鉛及び／又は酢酸鉛等が挙げられる。アレルゲン抑制剤処理製  
品がべとつく等の風合いの点から、常温において固体状態のものが好ましい。また、  
纖維等の日常生活において、洗濯等の水と接する機会が多い製品に適用する  
場合は、アレルゲン抑制効果を持続させるという点から、水に不溶性の高分子化  
20 合物であることが好ましい。

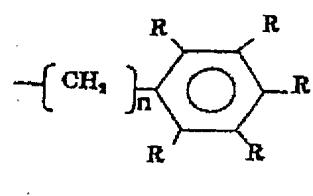
なお、本発明のアレルゲン抑制剤には、これらのアレルゲン抑制成分のうち少  
なくとも 1 つが有効成分として含まれていればよく、2 つ以上を組み合わせること  
も可能である。

上記芳香族ヒドロキシ化合物としては、芳香族ヒドロキシル基を有し且つアレ  
25 ルゲン抑制効果を備えたものであれば特に限定されず、例えば、下記一般式 (1)  
) ~ (6) で示される置換基を少なくとも一つ含む単量体を重合又は共重合して  
なる芳香族ヒドロキシ化合物や、線状高分子に下記一般式 (1) ~ (6) で示さ  
れる置換基のうちの少なくとも一つの置換基を有する芳香族ヒドロキシ化合物、  
又は、芳香族複素環式ヒドロキシル基を有する単量体を重合又は共重合してなる

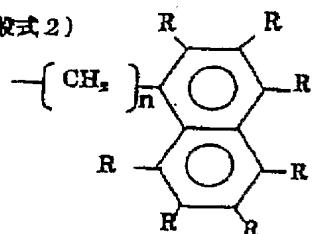
芳香族ヒドロキシ化合物や、線状高分子に置換基として芳香族複素環式ヒドロキシル基を有する芳香族ヒドロキシ化合物等が挙げられ、なかでも、線状高分子に下記一般式（1）～（6）で示される置換基のうちの少なくとも一つの置換基を有する芳香族ヒドロキシ化合物、線状高分子に置換基として芳香族複素環式ヒドロキシル基を有する芳香族ヒドロキシ化合物が好ましい。

下記一般式（1）～（6）で示される置換基を少なくとも一つ含む単量体を重合又は共重合してなる芳香族ヒドロキシ化合物について説明する。この芳香族ヒドロキシ化合物の置換基は、下記一般式（1）～（6）で示される。

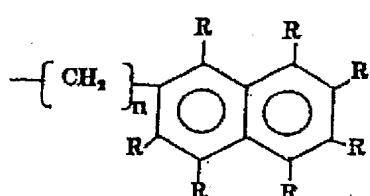
(一般式1)



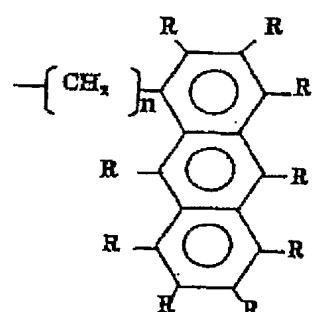
(一般式2)



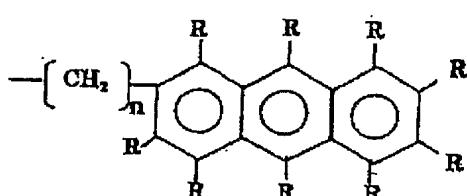
(一般式3)



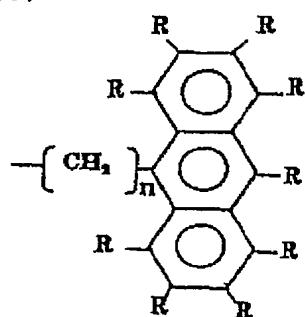
(一般式4)



(一般式5)



(一般式6)



なお、上記一般式（1）～（6）において、nは、0～5の整数である。これは、nが6以上となると、上記一般式（1）～（6）で示される置換基が発現するアレルゲン抑制効果が不充分となるからである。

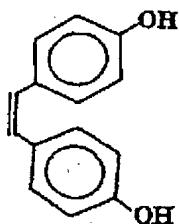
又、置換基Rの少なくとも一つは、芳香族ヒドロキシ化合物がアレルゲン抑制効果を発揮するために、水酸基である必要がある。しかしながら、水酸基の数が多過ぎると、アレルゲン抑制剤を施したものが着色したり又は変色し易くなるため、水酸基の数は一つが好ましい。即ち、置換基Rのうちの一つのみが水酸基で  
5 ある一方、この置換基以外の置換基Rが全て水素であることが好ましい。

更に、水酸基の位置は、立体障害の最も少ない位置に結合していることが好ましく、例えば、上記一般式（1）では、水酸基がパラ位に結合していることが好ましい。

上記一般式（1）～（6）で示される置換基を少なくとも一つ含む单量体としては、上記一般式（1）～（6）で示される置換基を有していれば特に限定されず、例えば、ビニルフェノール、チロシン、1, 2-ジ（4-ヒドロキシフェニル）エテン（下記一般式（7））等の一価のフェノール基を有する单量体が挙げられる。

（一般式7）

15



20 更に、芳香族ヒドロキシ化合物のアレルゲン抑制効果を阻害しない範囲内において、上記一般式（1）～（6）で示される置換基を少なくとも一つ含む单量体、好ましくは、一価のフェノール基を一個以上有する单量体に、この单量体と共に重合可能な单量体を共重合させてもよい。

25 このような单量体としては、例えば、エチレン、アクリレート、メタクリレート、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロシキエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ステレン等が挙げられる。

そして、上記一般式（1）～（6）で示される置換基が結合している線状高分子としては特に限定されず、ビニル重合体、ポリエステル、ポリアミド等が挙げ

られる。この線状高分子と上記一般式（1）～（6）で示される置換基との間の化学結合としては特に限定されず、炭素一炭素結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合等が挙げられる。

ここで、線状高分子に上記一般式（1）～（6）で示される置換基のうちの少なくとも一つの置換基を有する芳香族ヒドロキシ化合物としては、例えば、（a）上記一般式（1）～（6）で示される置換基を少なくとも一つ含む单量体の重合体又は共重合体、（b）上記一般式（1）～（6）で示される置換基を少なくとも一つ含む单量体と、この单量体と共に重合可能な单量体との共重合体等が挙げられる。

そして、線状高分子に上記一般式（1）～（6）で示される置換基のうちの少なくとも一つの置換基を有する芳香族ヒドロキシ化合物としては、具体的には、ポリ3,4,5-ヒドロキシ安息香酸ビニル、ポリビニルフェノール、ポリチロシン、ポリ（1-ビニル-5-ヒドロキシナフタレン）、ポリ（1-ビニル-6-ヒドロキシナフタレン）、ポリ（1-ビニル-5-ヒドロキシアントラセン）が好ましい。

なお、上記单量体を重合させて得られる芳香族ヒドロキシ化合物の分子量としては特に限定されないが、单量体を2個以上重合させてなる芳香族ヒドロキシ化合物が好ましく、单量体を5個以上重合させてなる芳香族ヒドロキシ化合物がより好ましい。

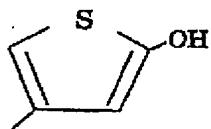
又、上記芳香族複素環式ヒドロキシ化合物としては、アレルゲン抑制効果を奏するものであれば特に限定されず、例えば、2-ヒドロキシフラン、2-ヒドロキシチオフェン、ヒドロキシベンゾフラン、3-ヒドロキシピリジン等が挙げられる。

次に、線状高分子に置換基として芳香族複素環式ヒドロキシル基を有する芳香族ヒドロキシ化合物等の、芳香族複素環式ヒドロキシル基を有する单量体を重合又は共重合してなる芳香族ヒドロキシ化合物について説明する。

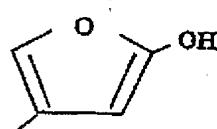
上記芳香族複素環式ヒドロキシル基としては、チオフェンやフラン等の複素環骨格にヒドロキシル基が結合したもの（下記一般式（8）（9））や、複素環と芳香族環とを持つ骨格にヒドロキシル基が結合したもの（下記一般式（10））、

複素環骨格にヒドロキシル基及び炭素数が5以下のアルキル基が結合したもの、複素環と芳香族環とを持つ骨格にヒドロキシル基及び炭素数が5以下のアルキル基が結合したもの等が挙げられる。

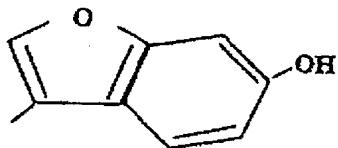
(一般式8)



(一般式9)



(一般式10)



そして、芳香族複素環式ヒドロキシル基が結合している線状高分子としては特に限定されず、ビニル重合体、ポリエステル、ポリアミド等が挙げられる。この線状高分子と芳香族複素環式ヒドロキシル基との間の化学結合としては特に限定されず、炭素-炭素結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合等が挙げられる。

このような芳香族複素環式ヒドロキシル基を有する単量体を重合又は共重合してなる化合物としては、例えば、(c) 芳香族複素環式ヒドロキシル基を有する単量体の重合体又は共重合体、(d) 芳香族複素環式ヒドロキシル基を有する単量体と、この単量体と共に重合可能な単量体との共重合体等が挙げられる。

上記芳香族複素環式ヒドロキシル基を有する単量体と共に重合可能な単量体としては、例えば、エチレン、アクリレート、メタクリレート、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロシキエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、スチレン等が挙げられる。

上記アルカリ金属の炭酸塩としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム等のアルカリ金属の炭酸塩が挙げられ

る。なかでも、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムが好ましい。

上記明礬は、一部がカリミョウバンとして食品添加物や化粧品原料にも指定されていることから安全性が高く、纖維等にも好適に用いられる。

上記明礬としては、例えば、硫酸アルミニウムとアルカリ金属やタリウム、アンモニウム等の1価イオンの硫酸塩とからなる複塩が挙げられる。また、アルミニウムをクロム、鉄等に置き換えた複塩も同様に挙げられる。なかでも、硫酸アルミニウムカリウム、硫酸アルミニウムナトリウムが好適である。特にアレルゲン抑制能力の高い硫酸アルミニウムカリウムは、十二水和物 ( $\text{Al}_2\text{K}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) 又は無水物 ( $\text{Al}_2\text{K}(\text{SO}_4)_2$ ) であるが、水和物が水分子を段階的に失う過程で存在する部分的な水和物であってもよい。

上記ラウリルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル硫酸塩、ポリエチレンオキシドラウリルエーテル硫酸塩としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム等の金属塩、アンモニウム塩、トリエタノールアミン等のアミン塩が挙げられる。なかでもナトリウム塩、トリエタノールアミン塩が好ましい。

上記リン酸塩とは水系溶媒に溶解したとき  $\text{PO}_4^{3-}$  イオンを生成する塩類を意味し、例えば、リン酸二水素ナトリウム（リン酸一ナトリウム）、リン酸水素二ナトリウム（リン酸二ナトリウム）、リン酸二水素カリウム等が挙げられる。

上記硫酸亜鉛は、古来より白ばん又は亜鉛華等として知られており日本薬局方にも収載されている。また、食品添加物であり、人の成長、健康維持に必須の微量元素である  $Zn$  の供給を目的として母乳代替食品に添加されていることから、安全性が高く、纖維等にも好適に用いられる。

上記硫酸亜鉛としては、主に水和物（七水和物）又は無水物が用いられるが、水和物が水分子を段階的に失う過程で存在する部分的な水和物であってもよい。

上記酢酸鉛は、古来より鉛糖として知られており日本薬局方にも収載されているものである。

上記酢酸鉛としては、水和物（三水和物）又は無水物が用いられるが、水和物が水分子を段階的に失う過程で存在する部分的な水和物であってもよい。

本発明のアレルゲン抑制剤には、アレルゲン抑制効果の有効性を阻害しない範囲において、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の製剤用補助剤が配合されていてもよ

く、また、殺ダニ剤、殺菌剤、防黴剤、消臭剤等が含有されていてもよい。

本発明のアレルゲン抑制処理纖維の製造方法としては特に限定されないが、本発明のアレルゲン抑制剤で纖維を処理する工程と親水性高分子を水に不溶化する工程とからなることが好ましい。親水性高分子を水に不溶化する方法としては化学反応や結晶化等による方法が挙げられる。上記化学反応としては、例えば、架橋剤等を使って架橋する化学架橋、光増感剤を使って架橋する光架橋、放射線照射によって架橋する放射線架橋等の架橋反応やグラフト重合反応、親水性側鎖を疎水化する反応等が挙げられる。上記結晶化の手段としては、熱処理や側鎖の置換基を取り外し分子間力を強めて結晶化させる方法がある。なお、水に対して不溶性であるとは、水 100 g に対する溶解度が、10 g 以下であることが好ましい。水 100 g に対する溶解度が 10 g を超えると日常生活における洗濯等により親水性高分子が流出し、アレルゲンとの相互作用を起こしうる充分な反応場を形成できず、アレルゲン抑制効果が現れにくくなることがある。より好ましくは 3 g 以下であり、更に好ましくは 1 g 以下である。

また、上記アレルゲン抑制成分や親水性高分子を纖維へ化学的に結合させたり、後固着させたりしても良い。

具体的には、例えば、アレルゲン抑制成分や親水性高分子をグラフト化反応により纖維に化学的に結合させる方法、溶剤及び／又はバインダーを用いて纖維表面に固着させる方法等が挙げられる。

なお、上記グラフト化反応を採用する場合には、アレルゲン抑制成分としては上記アレルゲン抑制成分に反応性又は重合性を付加した単量体を用いることができ、なかでも芳香族ヒドロキシ化合物が好適である。

上記グラフト化反応としては特に限定されず、例えば、纖維となる幹ポリマーに重合開始点をつくり、アレルゲン抑制成分等である枝ポリマーを形成するモノマーを重合させるグラフト重合法；先に準備したアレルゲン抑制成分等である枝ポリマーを高分子反応によって幹ポリマーに結合させるカップリング法（高分子反応法）が挙げられる。

上記グラフト重合法としては特に限定されず、例えば、以下の方法が挙げられる。

(1) 繊維への連鎖移動反応を利用し、ラジカルを生成し重合する方法。

(2) 第2セリウム塩や硫酸銀塩等をアルコール、チオール、アミンのような還元性物質を作用させて酸化還元系（レドックス系）を形成し、繊維にフリーラジカルを生成して重合を行う方法。

5 (3)  $\gamma$ 線や加速電子線を用い、繊維とモノマーを共存させて照射を行う方法、又は、繊維だけに照射し、後にモノマーを加えて重合を行う方法。

(4) 幹ポリマーを酸化しペルオキシ基を導入するか、又は、側鎖のアミノ基からジアゾ導入しこれを重合開始点として重合する方法。

10 (5) 水酸基、アミノ基、カルボキシル基等の側鎖の活性基によるエポキシ、ラクタム、極性ビニルモノマー等の重合開始反応を利用する方法。

上記グラフト重合法としては、具体的には例えば、以下の方法が挙げられる。

a) ビニルモノマー中でセルロースを磨碎することによってフリーラジカルを生成させグラフト重合を行う方法。 b) ビニルモノマーと、繊維として連鎖移動を受けやすい基を持つセルロース誘導体（例えば、メルカプトエチルセルロース等）を用いてグラフト重合を行う方法。 c) オゾンや過酸化物を酸化し、ラジカルを生成させる方法でグラフト重合を行う方法。 d) アリルエーテル、ビニルエーテル又はメタクリル酸エステル等の二重結合を、セルロースの側鎖に導入してグラフト重合を行う方法。 e) アンスラキノン-2, 7-ジスルホン酸ナトリウム等を光増感剤として用い紫外線を照射してグラフト重合を行う方法。 f) カソードの周りに繊維機材を巻き、希硫酸中にモノマーを加え外部電圧を加えることにより電気化学的にグラフト重合を行う方法。 g) メタクリル酸グリシジル（GMA）と過酸化ベンゾイルを塗った繊維をモノマー溶液中で加熱することによりグラフト重合する方法。 h) 過酸化ベンゾイル、ノニオン-アニオン型界面活性剤及びモノクロルベンゼンを水へ分散させた液にモノマーを加え、繊維として例えばポリエステル系繊維を浸漬して、加熱してグラフト重合を行う方法。

なかでも、繊維へのグラフト重合であることを勘案すれば、g法又はh法が好適である。

上記カップリング法としては特に限定されず、例えば、(1) C-Hに対する連鎖移動反応、酸化反応、置換反応、(2) 二重結合に対する付加反応、酸化反

応、(3)水酸基のエステル化、エーテル化、アセタール化、エステル基やアミド基に対する置換反応、付加反応、加水分解反応、ハロゲン基に対する置換反応、脱離反応、(4)芳香環に対する置換反応(ハロゲン化、ニトロ化、スルホン化、クロルメチル化)等が挙げられる。

5 上記溶剤及び／又はバインダーを用いてアレルゲン抑制成分や親水性高分子を纖維の表面に固着させる方法としては、上記アレルゲン抑制成分等を溶剤及び／又はバインダーに溶解又は分散させ、その後纖維に化学的に結合及び／又は後固着させる方法が挙げられる。また、化学的に結合及び／又は後固着させる方法としては特に限定されず、塗工してもよく、抑制成分含有溶液を纖維にスプレーにより塗布しても構わない。

10 上記溶剤としては、アレルゲン抑制成分や親水性高分子を溶解又は分散できるもの又はバインダーを溶解できるものであれば特に限定されず、例えば、水；メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール類；トルエン、キシレン、メチルナフタレン、ケロセン、シクロヘキサン等の炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類等が挙げられる。

15 上記バインダーとしては、アレルゲン抑制剤や親水性高分子を纖維表面に固着できるものであれば特に限定されず、例えば、合成樹脂からなるバインダーとしては、1液型ウレタン樹脂、2液型ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、エポキシアクリレート樹脂等が挙げられる。中でも吸湿性を有する点でウレタン系樹脂が好ましい。これらのバインダーは、液体状態の場合にはそのままの状態で使用しても、また上記溶剤を添加してもよい。固体状態の場合には上記溶剤に溶解又は分散した状態で使用してもよい。これらの溶剤及びバインダーは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明のアレルゲン抑制処理纖維は、アレルゲン抑制成分や親水性高分子を有する重合性单量体が共重合されてなる纖維原料を紡糸することにより製造するこ

とも可能である。ここで上記纖維原料とは、アレルゲン抑制成分や親水性高分子を有する重合性单量体と一般の纖維原料となる重合性单量体とが共重合されたものである。

上記アレルゲン抑制成分や親水性高分子を有する重合性单量体としては、上記

5 アレルゲン抑制成分又は親水性高分子に重合性を付与した单量体であれば特に限定されない。

また、本発明のアレルゲン抑制処理纖維は、アレルゲン抑制成分と纖維原料とを紡糸して得ることも可能である。ここで言う纖維原料とは、アレルゲン抑制成分や親水性高分子を有する重合性单量体と一般の纖維原料となる重合性单量体とが共重合された纖維原料及び／又は一般の纖維原料が用いられる。

上記一般の纖維原料としては、通常纖維として加工・使用されているものであれば特に限定されず、例えば、ナイロン等のポリアミド系纖維；アクリル系纖維、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリエステル；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系纖維；ポリウレタン等の合成纖維原料、アセテート等の半合成纖維原料、キュプラ、レーヨン等の再生纖維原料、天然纖維等が挙げられる。

更に、上記アレルゲン抑制成分を含有する纖維原料と一般の纖維原料を混紡又は交撫し、紡糸することによっても本発明のアレルゲン抑制処理纖維を製造することができる。

20 上記アレルゲン抑制成分や親水性高分子と纖維原料となる重合性单量体とを共重合する方法としては特に限定されず、例えば、ビニル重合、環化重合、開環重合等の付加反応、転移重合、異性化重合等の水素移動重合、酸化重合、脱窒素重合、脱炭酸重合、重縮合、付加縮合等の縮合反応等が挙げられる。

かかる共重合反応に用いられるアレルゲン抑制成分又は親水性高分子としては、

25 上記アレルゲン抑制成分又は親水性高分子に重合性を付与した单量体であれば特に限定されないが、なかでも芳香族ヒドロキシ化合物が好適である。

上記アレルゲン抑制成分と纖維原料（一般的の纖維原料、抑制成分含有纖維原料）とを紡糸する方法としては特に限定されず、以下の方法が挙げられる。

(1) 溶融紡糸法：例えば、溶融する纖維原料においては、纖維原料の加熱溶

融後、分解点がその纖維原料の加熱溶融点以上のアレルゲン抑制成分等を練り込み、溶融混合液とし、これを所望の細孔をもつ紡糸口金を通じて、不活性冷却媒体（例えば空気、窒素、水等）中に押し出し、冷却固化させて纖維とする方法。

（2）湿式紡糸法：例えば、纖維原料を溶剤に溶解して溶液とし、アレルゲン抑制成分等を分散混合又は溶解し（紡糸原液）、これを紡糸口金を通じ高分子を再生凝固させる液体中に押し出して、紡糸原液中に溶けている高分子を纖維状に固化させる方法。

（3）乾式紡糸法：例えば、纖維原料を揮発性の溶剤に溶解して、アレルゲン抑制成分等を分散混合又は溶解して紡糸原液とし、これを口金を通じて加熱氣体中に押し出し紡糸原液中の溶剤を蒸発させて、纖維状に固化させる方法。

これらの3つの方法は、工業的に広く使われており、目的とするアレルゲン抑制処理纖維により使い分けることができる。

更に、上記以外のアレルゲン抑制成分と纖維原料とを紡糸する方法としては、以下の方法が挙げられる。

（4）エマルジョン紡糸法：纖維原料のエマルジョン（サスペンション、スラリ）を作り、アレルゲン抑制成分等を分散混合又は溶解して紡糸原液とし、これを湿式紡糸法又は乾式紡糸法に準じて紡糸する方法。

（5）コンジュゲート紡糸法：別々に溶融した2成分以上の纖維原料溶融体中にアレルゲン抑制成分等を分散混合若しくは溶解し、又は、アレルゲン抑制成分等自体を溶融体とし、それら溶融体を紡糸口金の直前で複合して同時に紡出する方法。

（6）紡糸口金を用いずに高分子物質を纖維状にする方法：例えば、アレルゲン抑制成分等を含んだ薄膜を延伸した後、縦に細く切り、更に延伸、熱固定する方法、棒状のアレルゲン抑制成分等を含んだ高分子物質を高度に延伸する方法。

（7）界面重合による方法。

本発明のアレルゲン抑制処理纖維は、いったんそのアレルゲン抑制効果が減少しても、種々の方法によりアレルゲン抑制機能を回復させることができる。

上記アレルゲン抑制機能の回復とは、度重なるアレルゲンとの接触によりその抑制機能を失った場合、再びアレルゲン抑制機能を発揮できるようにすることを

いう。

アレルゲンの不活性化は、使用する抑制成分の種類により、アレルゲンと抑制成分との反応により抑制成分が消費される場合と、抑制成分が触媒的に作用しアレルゲンを不活性化する場合があると考えられる。このため、抑制成分の機能を

5 回復する方法としては、例えば、纖維内部に存在する抑制成分を表面にブリードアウトさせて新たなアレルゲン抑制成分を纖維表面に表出させる方法、又は、抑制纖維の表面に堆積した不活性化アレルゲンを除去する方法が考えられる。

本発明のアレルゲン抑制処理纖維のアレルゲン抑制機能を回復させる方法としては、具体的には例えば、本発明のアレルゲン抑制処理纖維を液体で洗浄する方法、  
10 加熱する方法、掃除機で吸引する方法等が挙げられる。

上記洗浄に用いることのできる液体としては纖維自体に損傷を与えるものでなければ特に限定されず、例えば、水；メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール類；トルエン、キシレン、メチルナフタレン、ケロセン、シクロヘキサン等の炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフ  
15 ラン、ジオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド類等が挙げられる。なかでも、簡便に家庭でも手軽に処理できるという点から、水又はアルコール類が好適である。また、洗浄効果を高めるために、一般に使用される界面活性剤を併用してもよい。

本発明のアレルゲン抑制処理纖維を加熱する場合において、加熱する温度としては纖維自体に損傷を与えるものでなければ特に限定されず、また、上記加熱方法としては特に限定されず、例えば、直接加熱する方法、上記液体を加熱しながら洗浄する方法、太陽光で加熱する方法等が挙げられる。

本発明のアレルゲン抑制剤、アレルゲン抑制処理纖維が対象とするアレルゲンとしては、動物性アレルゲン、花粉等の植物性アレルゲンが挙げられる。特に効果のある動物アレルゲンは、ダニ類のアレルゲンである。上記ダニ類は、節足動物一蛛形綱一ダニ目の生物で、主に7つの亜目に分かれており、アシナガダニに代表される背気門、カタダニに代表される四気門、ヤマトマダニ、ツバメヒメダニに代表される後気門、イエダニ、スズメサシダニに代表される中気門、クワガタツメダニ、ナミホコリダニに代表される前気門、ケナガコナダニ、コナヒヨウヒ

ダニに代表される無気門、イエササラダニ、カザリヒワダニに代表される隠気門等が挙げられる。上記のいずれの種類のダニ類であっても、本発明の本発明のアレルゲン抑制剤、アレルゲン抑制処理繊維の対象となり得るが、室内塵中、特に寝具類に多く、アレルギー疾患の原因となるヒヨウヒダニ類に特に効果がある。

5 本発明のアレルゲン抑制処理繊維は、布団、枕、毛布、マットレス、ベッドマット、シーツ等の寝具及びそのカバー；布製のソファー、椅子、ベッド等の布製家具及び家具類のカバー；空気清浄機、エアコン、掃除機等のフィルター；カーシート、カーマット、チャイルドシート等の車内用品；ぬいぐるみ等の玩具；絨毯、カーテン、衣服、タオル等の繊維製品に好適に用いることができる。

10 本発明のアレルゲン抑制剤が使用される対象、場所としては特に限定されず、上記用途以外では、畳、床（フローリング）、壁紙等の屋内用装飾材や又は車輌装飾材等が挙げられる。これらを本発明のアレルゲン抑制剤で処理することにより、生活環境全体でアレルゲンの低減が行うことが可能となる。また、本発明のアレルゲン抑制剤を不溶化技術により処理した場合は、水をこぼしたり拭き取つ  
15 たりしてもアレルゲン抑制効果が低下することなく、持続的に効果を発揮することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例  
20 のみに限定されるものではない。

#### （実施例 1）

ポリビニルピロリドンK25（和光純薬社製、Mw 35,000）18重量部、カヤハードNHN（日本化薬社製、水酸基当量139～147）12重量部、エタノール100重量部を用いてアレルゲン抑制剤を作製した。得られたアレルゲン抑制剤をポリエステル不織布（目付100g/m<sup>2</sup>）に20μl/cm<sup>2</sup>となるように均一にスプレーし、室温で8時間放置して乾燥させ、アレルゲン抑制処理繊維製の布帛を得た。

## (実施例 2)

ポリビニルピロリドンK 25（和光純薬社製、M<sub>w</sub> 35, 000）12重量部、フェノール樹脂「スマライトレジン」（住友ベークライト社製、PR-217）18重量部、DMF 100重量部を用いてアレルゲン抑制剤を作製した。得られたアレルゲン抑制剤をポリエステル不織布（目付100 g/m<sup>2</sup>）に20 μl/cm<sup>2</sup>となるように均一にスプレーし、空気循環霧囲気下、50°Cで15時間放置して乾燥させ、アレルゲン抑制処理纖維製の布帛を得た。

## (実施例 3)

10 ポリビニルピロリドンK 30（和光純薬社製、M<sub>w</sub> 40, 000）8重量部、フェノール樹脂「ミレックス」（三井化学社製、XLC-4L）20重量部、DMF 100重量部を用いてアレルゲン抑制剤を作製した。得られたアレルゲン抑制剤を綿-ポリエステル混合（8：2）不織布（目付100 g/m<sup>2</sup>）に20 μl/cm<sup>2</sup>となるように均一にスプレーし、空気循環霧囲気下、50°Cで15時間放置して乾燥させ、アレルゲン抑制処理纖維製の布帛を得た。

## (実施例 4)

20 ポリアクリルアミド50wt%水溶液（アルドリッヂ社製、M<sub>w</sub> 10, 000）40重量部、ポリチロシン（INCバイオケミカルズ社製：重量平均分子量M<sub>w</sub>=18000～36000）10重量部、精製水80重量部を用いてアレルゲン抑制剤を作製した。得られたアレルゲン抑制剤をポリエステル不織布（目付100 g/m<sup>2</sup>）に20 μl/cm<sup>2</sup>となるように均一にスプレーし、室温で8時間放置して乾燥させ、アレルゲン抑制処理纖維製の布帛を得た。

## (実施例 5)

25 ポリアクリル酸ナトリウム（アルドリッヂ社製、M<sub>w</sub> 2, 100）15重量部、ポリアクリル酸（和光純薬社製）15重量部、カヤハードNHN（日本化薬社製、水酸基当量139～147）12重量部、エマール2Fニードル（花王社製、固形分90%）1重量部、エタノール50wt%水溶液100重量部を用いてアレ

ルゲン抑制剤を作製した。得られたアレルゲン抑制剤を綿布（目付100g/m<sup>2</sup>）に20μl/cm<sup>2</sup>となるように均一にスプレーし、室温で8時間放置して乾燥させ、アレルゲン抑制処理纖維製の布帛を得た。

5 (実施例6)

ポリエチレン glycole (和光純薬社製: Mw 7500) 1重量部、ポリアクリル酸ナトリウム (アルドリッヂ社製、Mw 2, 100) 5重量部、ポリパラビニルフェノール「マルカリンカーM」 (丸善石油化学社製、重量平均分子量Mw = 5, 500) 10重量部、エマール2Fニードル (花王社製、固形分90%) 10重量部、エタノール50wt%水溶液100重量部を用いてアレルゲン抑制剤を作製した。アレルゲン抑制剤をポリエステル不織布（目付100g/m<sup>2</sup>）に20μl/cm<sup>2</sup>となるように均一にスプレーし、室温で8時間放置して乾燥させ、アレルゲン抑制処理纖維製の布帛を得た。

15 (実施例7)

ポリエチレン glycole (和光純薬社製: Mw 7500) 3重量部、ポリビニルアルコール (アルドリッヂ社製、Mw 2, 100) 3重量部、ポリパラビニルフェノール「マルカリンカーM」 (丸善石油化学社製、重量平均分子量Mw = 5, 500) 12重量部、エマール2Fニードル (花王社製、固形分90%) 1重量部、エタノール50wt%水溶液100重量部を用いてアレルゲン抑制剤を作製した。アレルゲン抑制剤をポリエステル不織布（目付100g/m<sup>2</sup>）に20μl/cm<sup>2</sup>となるように均一にスプレーし、室温で8時間放置して乾燥させ、アレルゲン抑制処理纖維製の布帛を得た。

25 (実施例8)

ポリアクリルアミド50wt%水溶液 (アルドリッヂ社製、Mw 10, 000) 40重量部、ポリチロシン (INCバイオケミカルズ社製: 重量平均分子量Mw = 18000~36000) 10重量部、精製水80重量部を用いてアレルゲン抑制剤を作製した。アレルゲン抑制剤をポリエステル不織布（目付100g/

$\text{m}^2$ ) に  $20 \mu\text{l}/\text{cm}^2$  となるように均一にスプレーし、室温で 8 時間放置して乾燥後、窒素雰囲気下  $100^\circ\text{C}$  で 30 分、 $120^\circ\text{C}$  で 30 分、 $150^\circ\text{C}$  で 1 時間、 $170^\circ\text{C}$  で 30 分加熱し、アレルゲン抑制処理纖維製の布帛を得た。

5 (実施例 9)

ポリビニルアルコール 3, 500 (和光純薬社製、けん化度  $86 \sim 90\text{ mol\%}$ ) 20 重量部、ポリパラビニルフェノール「マルカリンカーM」(丸善石油化学社製、重量平均分子量  $M_w = 5,500$ ) 20 重量部、バインダーとしてアクリル酸エチルとメタクリル酸メチル共重合体「オイドラギットNE30D」(Rohm Pharma 社製: 固形分 30%) 2 重量部、ノニオン系界面活性剤「エマルゲン911」(花王社製) 0.3 重量部、溶媒として精製水 100 重量部、及び、纖維表面をアルカリ性にするために水酸化バリウム (和光純薬社製) 0.1 重量部を混合攪拌しアレルゲン抑制剤を調製した。アレルゲン抑制剤をポリエステル不織布 (目付  $100\text{ g/m}^2$ ) に  $20 \mu\text{l}/\text{cm}^2$  となるように均一にスプレーし、室温で 8 時間放置して乾燥させ、アレルゲン抑制処理纖維製の布帛を得た。

(実施例 10)

過酸化ベンゾイル (シグマアルドリッヂ社製: 純度 75% 1 級規格) 1 重量部、エマール 2F ニードル (花王社製: 有効成分又は固形分 90%) 1 重量部、クロロベンゼン (シグマアルドリッヂ社製: 純度 99.5% 特級規格) 10 重量部、精製水 1000 重量部からなる水性乳化分散液に、4-ビニルフェノール (ランカスター社製: 純度 10% プロピレンジリコール溶液) 100 重量部、ポリエチレンジリコール (和光純薬社製:  $M_w 7500$ ) 40 重量部を添加しアレルゲン抑制剤を調製した。

アレルゲン抑制剤中にポリエチレンテレフタレート (PET) 製の布  $10 \times 10\text{ cm}$  を浸漬し、 $100^\circ\text{C}$  で 60 分間加熱しグラフト重合を行った。その後、 $100^\circ\text{C}$  精製水中にて処理済の PET 製布を 30 分間抽出し、更に表面を中性にするために 0.5% 水酸化ナトリウム水溶液で、 $50^\circ\text{C}$  で 30 分中和処理後、水洗

し乾燥してアレルゲン抑制処理纖維からなる布帛を得た。

なお、得られた布帛の表面に純水を滴下し、充分に表面が湿潤するまで15分間静置した後、pH試験紙等を用いてpHを測定する方法により表面のpHを測定したところ、pHは7.0であった。

5 (実施例11)

ポリエチレンテレフタレート（極限粘度 $[\eta] = 0.65$ ）100重量部と、  
ポリパラビニルフェノール「マルカリンカ-M」（丸善石油化学社製、重量平均  
分子量M<sub>w</sub>=5,500）20重量部と、透湿性ポリウレタン（エラストラン、  
武田バーディッシュ社製）30重量部を用い260°Cで20分の条件で混練した。

10 混練後、スクリュー型1軸押出器で押し出し、ペレット状に成型した。

得られたペレットを溶融紡糸法にて紡糸し（紡糸でのパックのフィルターは2  
70メッシュ）、延伸し、水洗し、乾燥してアレルゲン抑制処理纖維を得た。更  
にこの纖維を平織りにし、アレルゲン抑制処理纖維製の布帛を得た。

15 (実施例12)

分子量7500のポリエチレングリコールの代わりに分子量400のポリエチ  
レングリコールを使用する以外は、実施例7と同様の操作を行った。

(実施例13)

20 ポリビニルピロドンK25（和光純薬社製、M<sub>w</sub>35,000）を18重量  
部添加する代わりに3重量部添付する以外は実施例1と同様に操作した。

(実施例14)

25 ポリエチレングリコール（和光純薬社製：M<sub>w</sub>7500）6重量部、タンニン  
酸（東京化成製）15重量部、エタノール100重量部を用いてアレルゲン抑制  
剤を作製した。アレルゲン抑制剤をポリエステル不織布（目付100g/m<sup>2</sup>）  
に20μl/cm<sup>2</sup>となるように均一にスプレーし、室温で8時間放置して乾燥  
させ、アレルゲン抑制処理纖維製の布帛を得た。

## (実施例 1 5 )

ポリエチレングリコール（和光純薬社製：Mw 7 5 0 0）6 重量部、ラウリル硫酸ナトリウム（和光純薬品工業社製）20 重量部、エマール2 F ニードル（花王社製、固形分 9 0 %）1 重量部、エタノール 5 0 w t % 水溶液 1 0 0 重量部を  
5 用いてアレルゲン抑制剤を作製した。アレルゲン抑制剤をポリエステル不織布（目付 1 0 0 g / m<sup>2</sup>）に 2 0 μ l / c m<sup>2</sup> となるように均一にスプレーし、室温で 8 時間放置して乾燥させ、アレルゲン抑制処理纖維製の布帛を得た。

## (実施例 1 6 )

10 過酸化ベンゾイル（シグマアルドリッヂ社製：純度 7 5 % 1 級規格）1 重量部、「エマール2 F ニードル」（花王社製：有効成分又は固形分 9 0 %）1 重量部、クロロベンゼン（シグマアルドリッヂ社製：純度 9 9 . 5 % 特級規格）1 0 重量部、精製水 1 0 0 0 重量部からなる水性乳化分散液に、4-ビニルフェノール（ランカスター社製：純度 1 0 % プロピレングリコール溶液）1 0 0 重量部、親水性高分子としてポリエチレングリコール（和光純薬社製：Mw 7 5 0 0）2 0 重量部を添加し纖維処理液を調製した。

処理液中にポリエチレンテレフタレート（P E T）製の布 2 0 重量部を浸漬し、1 0 0 °C で 6 0 分間加熱しグラフト重合を行った。その後、1 0 0 °C 精製水中にて処理済の P E T 製布を 3 0 分間抽出を行い、更に表面を中性にするために 0 . 20 5 % 水酸化ナトリウム水溶液で、5 0 °C で 3 0 分中和処理後、水洗し乾燥してアレルゲン抑制処理纖維からなる布帛を得た。

なお、得られた布帛の表面に純水を滴下し、充分に表面が湿潤するまで 1 5 分間静置した後、p H 試験紙等を用いて p H を測定する方法により表面の p H を測定したところ、p H は 7 . 0 であった。

25

## (実施例 1 7 )

ポリチロシン（I N C バイオケミカルズ社製：重量平均分子量 Mw = 1 8 0 0 0 ~ 3 6 0 0 0 ）2 重量部、ポリエチレングリコール（和光純薬社製：Mw 7 5 0 0 ）2 重量部、バインダーとしてアクリル酸エチルとメタクリル酸メチル共重

合体「オイドラギットNE30D」（Rohm Pharma社製：固形分30%）2重量部、ノニオン系界面活性剤「エマルゲン911」（花王社製）0.3重量部、溶媒として精製水100重量部、及び、纖維表面をアルカリ性にするために水酸化バリウム（和光純薬製）0.1重量部を混合攪拌し纖維処理液を調製した。処理液をポリエステル不織布（目付100g/m<sup>2</sup>）に20μl/cm<sup>2</sup>となるように均一にスプレーし、室温で8時間放置して乾燥させ、アレルゲン抑制処理纖維製の布帛を得た。

なお、得られた布帛の表面に純水を滴下し、充分に表面が湿潤するまで15分間静置した後、pH試験紙等を用いてpHを測定する方法により表面のpHを測定したところ、pHは8.3であった。

#### （実施例18）

ポリエチレンテレフタレート（極限粘度[η]=0.65）100重量部と、ポリパラビニルフェノール「マルカリンカーM」（丸善石油化学社製、重量平均分子量M<sub>w</sub>=5,500）20重量部と、ポリプロピレングリコール（ジオール型、和光純薬社製：平均分子量3000）10重量部、水酸化マグネシウム（和光純薬社製）10重量部を加圧ニーダーを用い260℃で20分の条件で混練した。混練後、スクリュー型1軸押出器で押し出し、ペレット状に成型した。

得られたペレットを溶融紡糸法にて紡糸し（紡糸でのパックのフィルターは270メッシュ）、延伸し、水洗し、乾燥してアレルゲン抑制処理纖維を得た。更にこの纖維を平織りにし、アレルゲン抑制処理纖維製の布帛を得た。

なお、得られた布帛の表面に純水を滴下し、充分に表面が湿潤するまで15分間静置した後、pH試験紙等を用いてpHを測定する方法により表面のpHを測定したところ、pHは11.0であった。

#### （実施例19）

過酸化ベンゾイル（シグマアルドリッヂ社製：純度75%1級規格）1重量部、「エマール2Fニードル」（花王社製：有効成分又は固形分90%）1重量部、クロロベンゼン（シグマアルドリッヂ社製試薬：純度99.5%特級規格）10

重量部、精製水 100 重量部からなる水性乳化分散液に、4-ビニルフェノール（ランカスター社製：純度 10% プロピレングリコール溶液）100 重量部、親水性高分子としてポリエチレングリコール（和光純薬社製：M<sub>w</sub> 7500）20 重量部を添加し纖維処理液を調製した。

5 得られた処理液中に PET 製の布 20 重量部を浸漬し、100°C で 60 分間加熱しグラフト重合を行った。その後、100°C 精製水中にて処理済 PET 製布を 30 分間抽出を行い、更に表面を酸性にするために 0.1 N 塩酸で、50°C で 30 分処理後、水洗し乾燥してアレルゲン抑制処理纖維製の布帛を得た。

10 なお、得られた布帛の表面に純水を滴下し、充分に表面が湿潤するまで 15 分間静置した後、pH 試験紙等を用いて pH を測定する方法により表面の pH を測定したところ、pH は 3.0 であった。

#### (実施例 20)

15 ポリチロシン（INC バイオケミカルズ社製：重量平均分子量 M<sub>w</sub> = 1800 0 ~ 36000）2 重量部、ポリエチレングリコール（和光純薬社製：M<sub>w</sub> 7500）2 重量部、バインダーとしてアクリル酸エチルとメタクリル酸メチル共重合体「オイドラギット NE 30D」（Rohm Pharma 社製：固形分 30%）2 重量部、ノニオン系界面活性剤「エマルゲン 911」（花王社製）0.3 重量部、溶媒として精製水 100 重量部、及び、纖維表面を酸性にするために 0.20 0.1 N 硫酸（和光純薬社製）を 0.1 重量部混合攪拌し纖維処理液を調製した。

得られた処理液をポリエステル不織布（目付 100 g/m<sup>2</sup>）に 20 μl/cm<sup>2</sup> となるように均一にスプレーし、室温で 8 時間放置して乾燥させ、アレルゲン抑制処理纖維製の布帛を得た。

25 なお、得られた布帛の表面に純水を滴下し、充分に表面が湿潤するまで 15 分間静置した後、pH 試験紙等を用いて pH を測定する方法により表面の pH を測定したところ、pH は 3.3 であった。

#### (実施例 21)

ポリエチレンテレフタレート（極限粘度 [η] = 0.65）100 重量部、ポ

リパラビニルフェノール「マルカリンカーM」（丸善石油化学社製、重量平均分子量 $M_w = 5500$ ）20重量部、ポリプロピレングリコール（ジオール型、和光純薬社製：平均分子量3000）10重量部、塩化鉄（III）（和光純薬社製）1重量部を加圧ニーダーを用い260°Cで20分の条件で混練した。混練後、

5 スクリュー型1軸押出器で押し出し、ペレット状に成型した。

得られたペレットを溶融紡糸法にて紡糸し（紡糸でのパックのフィルターは270メッシュ）、延伸し、水洗し、乾燥してアレルゲン抑制処理繊維を得た。更にこの繊維を平織りにし、アレルゲン抑制処理繊維製の布帛を得た。

なお、得られた布帛の表面に純水を滴下し、充分に表面が湿潤するまで15分間静置した後、pH試験紙等を用いてpHを測定する方法により表面のpHを測定したところ、pHは2.7であった。

#### （比較例1）

実施例1で用いたPET製布を、アレルゲン抑制処理を行わずに用いた。

15

#### （比較例2）

カヤハードNHNを使用しない以外は実施例1と同様の操作を行った。

#### （比較例3）

20 ポリチロシンを使用しない以外は実施例4と同様の操作を行った。

#### （比較例4）

カヤハードNHNを使用しない以外は実施例5と同様の操作を行った。

25 （比較例5）

ポリパラビニルフェノール「マルカリンカーM」を使用しない以外は実施例6と同様の操作を行った。

#### （比較例6）

ポリパラビニルフェノール「マルカリンカーM」を使用しない以外は実施例9と同様の操作を行った。

(比較例7)

5 ポリパラビニルフェノール「マルカリンカーM」を使用しない以外は実施例10と同様の操作を行った。

(比較例8)

10 ポリビニルピロリドンK25(和光純薬社製、Mw35,000)18重量部を使用しない以外は、実施例1と同様の操作を行った。

(比較例9)

15 ポリビニルピロリドンK25(和光純薬社製、Mw35,000)12重量部を使用しない以外は、実施例2と同様の操作を行った。

15

(比較例10)

20 ポリビニルピロリドンK30(和光純薬社製、Mw40,000)8重量部を使用しない以外は、実施例3と同様の操作を行った。

20 (比較例11)

25 ポリアクリルアミド50wt%水溶液(アルドリッヂ社製、Mw10,000)40重量部を使用しない以外は、実施例4と同様の操作を行った。

(比較例12)

25 ポリアクリルアミド50wt%水溶液(アルドリッヂ社製、Mw10,000)40重量部の代わりに塩化カルシウム二水和物20重量部を用いた以外は実施例4と同様の操作を行った。

(比較例13)

ポリパラビニルフェノール「マルカリンカーM」（丸善石油化学社製、重量平均分子量 $M_w = 5,500$ ）20重量部を使用しない以外は、実施例11と同様の操作を行った。

5 (比較例14)

ポリエチレングリコールとポリビニルアルコールを使用しない以外は実施例7と同様の操作を行った。

(比較例15)

10 実施例16で用いたP E T製布を、アレルゲン抑制処理を行わずに用いて布帛を得た。

(比較例16)

15 ポリエチレンテレフタレート（極限粘度 $[\eta] = 0.65$ ）をスクリュー型1軸押出器で押し出し、ペレット状に成型した。得られたペレットを実施例18と同様の方法で紡糸し（紡糸でのパックのフィルターは270メッシュ）、延伸し、水洗し、乾燥して纖維を得た。更にこの纖維を平織りにし、布帛を得た。

なお、得られた布帛の表面に純水を滴下し、充分に表面が湿潤するまで15分間静置した後、p H試験紙等を用いてp Hを測定する方法により表面のp Hを測定したところ、p Hは6.7であった。

(アレルゲン抑制効果の評価)

実施例1～21及び比較例1～17で作製した布帛を用いて10cm×10cmの評価布片を5枚づつ作製した。

25 この評価布片に、エチルアルコール90重量部と精製水10重量部からなる液に塵ゴミ（D e r p 1アレルゲン $10 \mu g/g$ 含有）1重量部を分散させた調製アレルゲン液を5ml振り撒き、50°Cのオープンで5分間乾燥させて、評価用のサンプルを作製した。

このサンプルについて、乾燥直後と25°C、60%RHの恒温恒湿槽内に15

時間放置後のアレルゲン量を以下の方法により測定し、アレルゲン抑制率を式（I）より求めた。

$$5 \quad \text{アレルゲン抑制率 (\%)} = (1 - 25^{\circ}\text{C}, 60\% \text{RH}, 15 \text{時間放置後のアレル} \\ \text{ゲン量} / \text{乾燥直後のアレルゲン量}) \times 100 \dots \dots \dots \text{(I)}$$

10 まず、アレルゲンを含有させた評価布片を 15 mL 容のガラス試験管に丸めて入れ、10 mL の抽出液（リン酸バッファー（pH=7.35）に 1 wt % の BSA と 0.05 wt % の Tween 20 を加えたもの）を入れ、20 分間よく振とうした後、すぐに抽出液をサンプリングした。

得られた抽出液中のアレルゲンの量を、ELISA キット（LCD アレルギー研究所社製）を用いて測定し、1 m<sup>2</sup>あたりの Der p 1 量に換算した。

#### (風合い評価)

15 実施例 1～15 及び比較例 1～14 で作製した布帛を 38°C、75% RH の恒温恒湿槽内に 15 時間放置後、べトツキ感の評価を行った。触ってべトツキが感じられない場合を 4、べトツキが少し感じられる場合を 3、使用には問題がないがべトツキが感じられる場合を 2、べトツキがあり使用に問題有りの場合を 1 と評価した。

20

#### (耐久性試験)

実施例 1、8～12 及び比較例 12 で作製した布帛を精製水 1.5 L が入った 2 L ビーカーに入れ、スターラーで 10 分間攪拌後、新しい精製水に入れ替えもう一度 10 分間攪拌を行った。その後布帛を乾燥し、上記と同様の方法により、  
25 アレルゲン抑制能力を評価した。下記で求めた残存率により、耐久性を評価した。

$$\text{薬効保持率 (\%)} = (\text{洗浄処理後の布帛のアレルゲン抑制率}) / (\text{洗浄処理無し布帛のアレルゲン抑制率}) \times 100$$

結果は表 1 に示した。

	アレルゲン抑制率 (%)	風合い評価	薬効保持率 (%)
実施例1	84.3	4	62.3
実施例2	67.1	4	
実施例3	65.7	4	
実施例4	78.6	4	
実施例5	92.9	4	
実施例6	95.7	4	
実施例7	90	4	
実施例8	80	4	93.4
実施例9	80	4	89.4
実施例10	74.3	4	92.8
実施例11	68.6	4	95.1
実施例12	87.1	3	51.3
実施例13	55.7	4	
実施例14	87.3	4	
実施例15	81.2	2	
実施例16	61.7	4	
実施例17	77.8	4	
実施例18	59.4	4	
実施例19	44.6	4	
実施例20	47.9	4	
実施例21	43.4	4	
比較例1	0.7	4	
比較例2	-2.8	4	
比較例3	1.4	4	
比較例4	-1.4	4	
比較例5	2.9	4	
比較例6	2.9	4	
比較例7	4.3	4	
比較例8	14.3	4	
比較例9	7.1	4	
比較例10	8.6	4	
比較例11	13.7	4	
比較例12	75.7	1	18.8
比較例13	2.9	4	
比較例14	12.9	4	
比較例15	-4.8	4	
比較例16	5.7	4	

表1より、実施例で作製したアレルゲン抑制処理繊維製の布帛では、サンプル  
5 作製直後は高いレベルにあったアレルゲンが15時間恒温恒湿槽に放置して後には、大きくアレルゲン量が減少した。

一方、アレルゲン抑制処理をしなかった比較例で作製した布帛では、ほとんどアレルゲン抑制効果が認められなかった。

### 産業上の利用の可能性

本発明のアレルゲン抑制剤及びアレルゲン抑制処理繊維は、寝具や絨毯、ソファー、カーテン等に用いることにより、日常生活の湿度下で生活空間中のアレル5 ゲンを減少させることができ、また、アレルゲン抑制処理繊維では、その繊維自体にアレルゲン抑制処理が施されているため、薬剤が体内に入る危険もなく、アレルギー疾患を抱える患者であってもアレルギー症状を起こすことなく快適に生活できる。

## 請求の範囲

1. 親水性高分子とアレルゲン抑制成分とを含有することを特徴とするアレルゲン抑制剤。

5

2. 親水性高分子の融点が40°C以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のアレルゲン抑制剤。

3. 親水性高分子は、下記条件(1)及び／又は下記条件(2)を満たすことを  
10 特徴とする請求の範囲第1又は2項記載のアレルゲン抑制剤。

条件(1)；主鎖中にエーテル結合及び／又はアミド結合を有する。

条件(2)；親水性高分子は、側鎖にアミン基、アンモニウム塩基、カルボキシル基、スルホン基、エステル基、ヒドロキシル基及びアミド基からなる群より選択される少なくとも1種の極性基を有する。

15

4. 親水性高分子は、多糖、アルコール系樹脂、アクリル系樹脂、エーテル系樹脂、アミド系樹脂及びウレタン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第1、2又は3項記載のアレルゲン抑制剤。

20 5. 親水性高分子は、ポリエーテル、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド及びポリビニルピロリドンからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第1、2、3又は4項記載のアレルゲン抑制剤。

25 6. 少なくとも2種類の構造の異なる親水性高分子を併用することを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4又は5項記載のアレルゲン抑制剤。

7. アレルゲン抑制成分100重量%に対して親水性高分子が40～1000重量%の割合で配合されていることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5

又は 6 項記載のアレルゲン抑制剤。

8. 請求の範囲第 1、 2、 3、 4、 5、 6 又は 7 項記載のアレルゲン抑制剤で加工されていることを特徴とするアレルゲン抑制処理繊維。

5

9. 請求の範囲第 1、 2、 3、 4、 5、 6 又は 7 項記載のアレルゲン抑制剤で繊維を処理する工程と親水性高分子を不溶化する工程とからなることを特徴とするアレルゲン抑制処理繊維の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000017

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1<sup>7</sup> D06M13/152, C06M15/263, D06M15/285, A61K45/06, A61K47/48,  
A61P37/08, A61P43/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1<sup>7</sup> D06M13/00-15/72, A61K45/06, A61K47/48, A61P37/08, A61P43/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2004-3040 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 January, 2004 (08.01.04), Claim 4; Par. Nos. [0013], [0016], [0021]; examples (Family: none)	1-9
X	JP 2003-82581 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 19 March, 2003 (19.03.03), Claims 2, 6; Par. No. [0027]; example 3 (Family: none)	1-9
X	JP 2003-313778 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 06 November, 2003 (06.11.03), Claim 2; Par. No. [0028]; examples (Family: none)	1-9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 May, 2004 (17.05.04)Date of mailing of the international search report  
01 June, 2004 (01.06.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000017

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-93209 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 02 April, 2003 (02.04.03), Claims 2, 6, 7; Par. Nos. [0030], [0049] (Family: none)	1-9
A	JP 7-171387 A (Kuraray Co., Ltd.), 11 July, 1995 (11.07.95), Claim 1; Par. No. [0029] (Family: none)	1-9
A	JP 56-49080 A (Charles Edward Johnson), 02 May, 1981 (02.05.81), Claim 1; page 22, lines 5 to 10 & GB 2058820 A & FR 2464755 A	1-9
A	JP 2003-96670 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 03 April, 2003 (03.04.03), Claims 2, 4, 8 (Family: none)	1-9

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

I n t . C 1' D 0 6 M 1 3 / 1 5 2 , D 0 6 M 1 5 / 2 6 3 , D 0 6 M 1 5 / 2 8 5 , A 6 1 K 4 5 / 0 6 ,  
A 6 1 K 4 7 / 4 8 , A 6 1 P 3 7 / 0 8 , A 6 1 P 4 3 / 0 0

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

I n t . C 1' D 0 6 M 1 3 / 0 0 ~ 1 5 / 7 2 , A 6 1 K 4 5 / 0 6 ,  
A 6 1 K 4 7 / 4 8 , A 6 1 P 3 7 / 0 8 , A 6 1 P 4 3 / 0 0

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E X	J P 2 0 0 4 - 3 0 4 0 A (積水化学工業株式会社) 2 0 0 4 . 0 1 . 0 8 (ファミリーなし) 請求項4、【0 0 1 3】、【0 0 1 6】、【0 0 2 1】、実施例	1-9
X	J P 2 0 0 3 - 8 2 5 8 1 A (積水化学工業株式会社) 2 0 0 3 . 0 3 . 1 9 (ファミリーなし) 請求項2, 6、【0 0 2 7】、実施例3	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

1 7 . 0 5 . 2 0 0 4

## 国際調査報告の発送日

0 1 . 6 . 2 0 0 4

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

山崎 利直

4 S 3 2 3 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C(続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-313778 A (積水化学工業株式会社) 2003. 11. 06 (ファミリーなし) 請求項2、【0028】、実施例	1-9
X	JP 2003-93209 A (積水化学工業株式会社) 2003. 04. 02 (ファミリーなし) 請求項2, 6, 7、【0030】、【0049】	1-9
A	JP 7-171387 A (株式会社クラレ) 1995. 07. 11 (ファミリーなし) 請求項1、【0029】	1-9
A	JP 56-49080 A (チャールス・エドワード・ジョンソン) 1981. 05. 02 請求項1、第22頁第5行～第10行 & GB 2058820 A & FR 2464755 A	1-9
A	JP 2003-96670 A (積水化学工業株式会社) 2003. 04. 03 (ファミリーなし) 請求項2, 4, 8	1-9